

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/05566 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: 9/12, 13/04, B29C 47/88
- B29B 9/06,
- (21) Internationales Aktenzeichen:
- PCT/EP00/06691
- (22) Internationales Anmeldedatum:
 - 13. Juli 2000 (13.07.2000)
- (25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

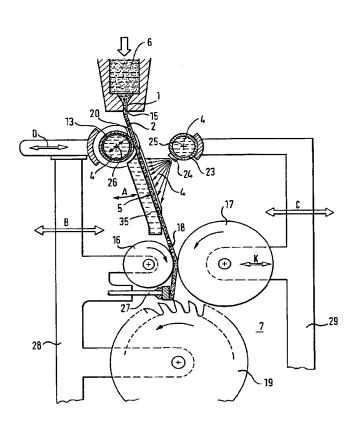
199 33 476.5

16. Juli 1999 (16.07.1999) DE

- (71) Anmelder: RIETER AUTOMATIK GMBH [DE/DE]; Ostring 19, D-63762 Grossostheim (DE).
- (72) Erfinder: GLÖCKNER, Frank; Brentanostrasse 35, D-63739 Aschaffenburg (DE). STEINBACHER, Werner; Dreispitz 6, D-63867 Johannesberg (DE).
- (74) Anwalt: BARDEHLE, Heinz; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, IN, JP, KR, MX.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD AND DEVICE FOR FEEDING AND TREATING PLASTIC STRANDS
- **(54) Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ZULEITUNG UND BEHANDLUNG VON KUNST-STOFFSTRÄNGEN



- (57) Abstract: The invention relates to a method for feeding and treating plastic strands that are discharged from nozzles in a molten state by means of a cooling section in order to granulate the plastic strands. According to the invention, the plastic strands are partially crystallized in a temperature-adjusted liquid medium in a crystallization section once they are discharged from the nozzles, the liquid medium being maintained at a temperature above the glass transition temperature of the plastic strands. The invention further relates to a device for carrying out said method. The inventive device comprises a plastic melting device, a device for extruding the strands from nozzles, a crystallization section that is located directly downstream of the nozzles, and a granulation device that is located downstream of the crystallization section. The temperature of the crystallization section is adjusted by means of heating and/or cooling devices and is provided with temperature adjusting elements with which the temperature of the temperature-adjusted liquid medium can be adjusted to a temperature above the glass transition temperature of the plastic strands.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zuleitung und Behandlung von schmelzflüssig aus Düsen austretenden Kunststoffsträngen mit einer Kühlstrecke für ein Granulieren der Kunststoffstränge, wobei die Kunststoffstränge unmittelbar nach dem Austritt

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 01/05566 A1

WO 01/05566 A1



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

aus den Düsen in einem temperierten flüssigen Medium auf einer Kristallisationsstrecke teilkristallisiert werden, wobei das flüssige Medium auf einer Temperatur über der Glasumwandlungstemperatur der Kunststoffstränge gehalten wird. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, wobei die Vorrichtung eine Kunststoffschmelzvorrichtung, eine Vorrichtung zum Strangpressen aus Düsen, ein Kristallisationsstreckenteil, das unmittelbar nach den Düsen angeordnet ist, und eine Granuliervorrichtung, die dem Kristallisationsstreckenteil nachgeordnet ist, aufweist. Zur Temperierung der Kristallisationsstrecke weist die Vorrichtung Heiz- und/oder Kühleinrichtungen, sowie Temperaturregelvorrichtungen auf, mit denen die Temperatur des temperierten flüssigen Mediums auf eine Temperatur oberhalb der Glasumwandlungstemperatur der Kunststoffstränge regelbar ist.

Verfahren und Vorrichtung zur Zuleitung und Behandlung von Kunststoffsträngen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Zuleitung und Behandlung von schmelzflüssig aus Düsen austretenden Kunststoffsträngen mit einer Kühlstrecke für ein Granulieren der Kunststoffstränge gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 11.

10

15

20

25

30

Ein derartiges Verfahren ist aus der Druckschrift DE 43 14 162 bekannt. Bei diesem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wird ein Granulieren der Kunststoffstränge erst vorgenommen, nachdem die Kunststoffstränge in kaltem Wasser abgeschreckt und danach entwässert, getrocknet und kristallisiert sind, wozu eine einen Kühlflüssigkeitsstrom erzeugende Einrichtung in einer Ablaufrinne zum Abschrecken der aus einer Düse austretenden Kunststoffstränge integriert wird. Nach einer derartigen Abschreckungsstrecke folgt dann eine Entwässerungsstrecke zum freien Ablauf der Kühlflüssigkeit aus der Ablaufrinne und anschließend eine Trocknungsstrecke, in der Blasdüsen die anhaftene Restkühlflüssigkeit von den Kunststoffsträngen abblasen, wobei die getrockneten Kunststoffstränge in einer langgestreckten sich anschließenden Trocknungsstrecke durchkristallisieren, bevor sie anschließend mittels eines Granulators granuliert werden. Zur Durchführung des Verfahrens nach dem Stand der Technik ist eine langgestreckte, mehrere Meter lange Laufrinne erforderlich, um die unterschiedlichen Verweilzeiten in der Abschreckungsstrecke, der Entwässerungsstrecke und der Trocknungsstrecke zur Kristallisation der Kunststoffstränge zu gewährleisten.

Eine derartige bekannte Vorrichtung hat den Nachteil, daß zur Durchführung des Verfahrens ein hoher apparativer Aufwand getrieben werden muß, der insbesondere in einer verhältnismäßig langgestreckten Ablaufrinne zu sehen ist, in der die unterschiedlichen Phasen vom Abschrecken über das Trocknen bis zur

- 2 -

Kristallisation der getrockneten Kunststoffstränge erfolgen müssen, bevor granuliert werden kann. Andere bekannte Verfahren granulieren die Stränge in nicht-kristallinem, amorphen Zustand, der dadurch erreicht wird, daß zunächst die Kunststoffstränge in einem Kühlmittel unter die Glasumwandlungstemperatur heruntergekühlt werden, um sie nach Erreichen des amorphen Zustands unter Einfluß des Kühlmittels und im Beisein des Kühlmittels zu Granulat zu verarbeiten. Für dieses "Unterwassergranulierverfahren" ist die Kühlstrecke gegenüber einer Abschreckstrecke in der Ablaufrinne wesentlich verlängert, um den Kunststoffstrang mit einem Kühlmedium, das üblicherweise kaltes Wasser ist, zur Beibehaltung des amorphen Zustandes, wie er auch in der Kunststoffschmelze vorhanden ist, zu granulieren.

10

15

20

30

Zur Durchführung beider aus dem Stand der Technik bekannter Verfahren sind aufwendige, langgestreckte Ablaufrinnen erforderlich, die zwar eine exakte und reproduzierbare Herstellung des Granulats in kristalliner oder amorpher Form gewährleisten, jedoch aufgrund ihrer Länge und ihrer aufeinander abzustimmenden Komponenten einen großen Raumbedarf in Anspruch nehmen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Zuleitung und Behandlung von schmelzflüssig aus Düsen austretenden Kunststoffsträngen mit einer Kühlstrecke für ein Granulieren der Kunststoffstrecke anzugeben, das mit wesentlichen kürzeren Stranglängen vor einer Granulierung auskommt und damit für Vorrichtungen geeignet ist, die einen geringen Raumbedarf benötigen.

Diese Aufgabe wird mit dem Gegenstand der Ansprüche 1 und 11 gelöst. Merkmale bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung werden in den zugehörigen Unteransprüchen offenbart.

Zur Verkürzung der Verweilzeit in einer Ablaufrinne werden die Kunststoffstränge unmittelbar nach dem Austritt aus den Düsen durch ein flüssiges temperiertes Medium direkt teilkristallisiert, wozu das flüssige temperierte Medi-

- 3 -

um auf einer Temperatur über der Glasumwandlungstemperatur der Kunststoffstränge gehalten wird.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die schmelzflüssig aus den Düsen austretenden Kunststoffstränge nicht mit kaltem Wasser abgeschreckt werden, um sie anschließend zu trocknen, zu kristallisieren und zu granulieren, sondern daß die Kunststoffstränge in ein relativ heißes wohltemperiertes flüssiges Medium eintreten, das sicherstellt, daß im gesamten Verlauf einer Ablaufrinne für die Kunststoffstränge die Glasumwandlungstemperatur der Kunststoffstränge nicht unterschritten wird. Dadurch tritt vorteilhaft eine Teilkristallisierung zumindest im Mantelbereich der Kunststoffstränge auf, so daß die Kunststoffstränge eine ausreichende Festigkeit erreichen, um anschließend in der Granulierungsanlage ohne vorherige Trocknung der Kunststoffstränge zu Pellets zerteilt zu werden. Unmittelbar nach der Granulierungseinrichtung liegt ein Gemisch aus Granulat und flüssigem Kühlmedium vor, von dem das Granulat mit bekannten Mitteln getrennt werden kann. Da die Teilkristallisation zumindest des Mantels der Kunststoffstränge unmittelbar nach dem Austritt des schmelzflüssigen Kunststoffs aus den Düsen einsetzt, kann nach Durchlaufen der Kunststoffstränge einer relativ kurzen Temperierungsstrecke die Granulierung der Kunststoffstränge erfolgen.

20

25

30

5

10

15

Vorzugsweise wird die Länge der Strecke, in der die Kunststoffstränge unter temperiertem flüssigen Medium gehalten werden, für Verweilzeiten größer 0,5 Sekunden und kleiner 5 Sekunden ausgelegt. Dazu wird vorzugsweise die Temperatur des flüssigen Mediums geregelt, so daß eine konstante Temperatur oberhalb der Glasumwandlungstemperatur im flüssigen Medium gehalten wird. Dieses Halten der Temperatur erfolgt vorzugsweist in einem Kreislauf für das flüssige Medium, bei dem entsprechend geregelte Heizelemente in dem Heizkreislauf eingesetzt werden. Damit wird die Temperatur des flüssigen Mediums derart geregelt, daß die Mediumtemperatur unterhalb von 150 % der Glasumwandlungstemperatur in °C und oberhalb von 100 % der Glasumwandlungstemperatur in °C für den Kunststoffstrang liegt. In einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens

- 4 -

wird als flüssiges Medium Heißwasser eingesetzt. Dieses hat den Vorteil gegenüber Verfahren, die mit Kaltwasserabschreckung oder Kaltwasserabkühlung arbeiten, daß in dem Heißwasserkreislauf keine Probleme mit Algenbildung auftreten können, da diese Algen im Heißwasser nicht überleben. Darüber hinaus hat Wasser gegenüber anderen Flüssigkeiten den Vorteil, daß es relativ preiswert als Reinstwasser darstellbar ist und somit die Kosten des gesamten Verfahrens niedrig gehalten werden können.

Bei einer weiteren bevorzugten Durchführung des Verfahrens weist der Kunststoff eine Glasumwandlungstemperatur unter 100 °C auf. Kunststoffe mit einer derart niedrigen Glasumwandlungstemperatur haben den Vorteil, daß als temperiertes flüssiges Medium Heißwasser verwandt werden kann. Bei Temperaturen über 100 °C können vorzugsweise Glyzerinwassergemische oder Öle als temperierte flüssige Medien eingesetzt werden.

15

20

10

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Kunststoffschmelze Polyamide. Bei derartigen Polyamiden, die eine NH-Gruppe als Aminogruppe aufweisen, gibt es zwei Kunststoffe mit völlig unterschiedlichen Glasumwandlungstemperaturen. Einer dieser Kunststoffe wird durch Addition von Lactam zu Polyamid 6 polymerisiert und weist eine Glasumwandlungstemperatur zwischen 40 und 60 °C auf. Für einen derartigen Kunststoff ist Heißwasser als temperiertes flüssiges Medium von Vorteil, da die Lactamablagerungen gegenüber Kaltwasserkreisläufen aufgrund höherer Löslichkeit von Lactam in Heißwasser geringer sind und dadurch eine geringere Verschmutzungsgefahr besteht. Darüber hinaus liefert das vorliegende Verfahren ein wesentlich heißeres teilkristallisiertes Granulat gegenüber dem bisher hergestellten amorphen Granulat unter Kaltwasser. Dieses heißere Granulat erfordert bei der Weiterverarbeitung in der Extraktion geringere Aufheizzeiten, und damit vermindert es den Energieverbrauch des Gesamtverfahrens.

- 5 -

PCT/EP00/06691

Eine zweite Gruppe von Polyamiden entsteht durch Polykondensation von zwei unterschiedlichen Monomeren, wie dem Diamin und der Dicarbonsäure, die unter Kondensationsbedingungen ein Polyamid 6.6 bilden, das eine um etwa 10 °C erhöhte Glasumwandlungstemperatur aufweist, die zwischen 50 °C und 80 °C liegt.

5

10

15

30

WO 01/05566

Bei einer weiteren bevorzugten Durchführung des Verfahrens wird ein Kunststoff verarbeitet, bei dem die Kunststoffschmelze Polyolefine enthält. Derartige Kunststoffschmelzen lassen sich ebenfalls durch Austreten aus Düsen zu Kunststoffsträngen verarbeiten und können somit unmittelbar nach dem Austritt aus den Düsen erfindungsgemäß einem temperierten flüssigen Medium in einer Kristallisationsstrecke teilkristallisiert werden.

In einer weiteren bevorzugten Durchführung des Verfahrens durchlaufen die Kunststoffstränge eine im wesentlichen vertikale Kristallisationsstrecke. Eine derartige im wesentlichen vertikale Kristallisationsstrecke hat den Vorteil, daß keine besonderen Maßnahmen zur Führung der Kristallisationsstränge in Richtung auf den Granulator ergriffen werden müssen, zumal, wenn die Führung der Kunststoffstränge in der Kristallisationsstrecke durch freien Fall erfolgt.

Eine Vorrichtung zur Zuleitung und Behandlung von Kunststoffsträngen, die schmelzflüssig aus Düsen austreten, weist ein Kristallisationsstreckenteil auf, das unmittelbar nach den Düsen angeordnet ist, wobei vorzugsweise für die Kristallisationsstrecke Heiz- und Kühleinrichtungen vorgesehen sind und eine Temperaturregelvorrichtung, mit der die Temperatur eines temperierten flüssigen Mediums auf einer Temperatur oberhalb der Glasumwandlungstemperatur des Kunststoffs regelbar ist, bereitgestellt ist. Das Kristallisationsstreckenteil ist dazu vorzugsweise im wesentlichen senkrecht angeordnet.

Vorzugsweise wird das temperierte flüssige Medium auf eine konstante Vorlauftemperaur mittels Durchlaufthermostaten als Heiz- und Kühleinrichtung geregelt, welche das temperierte flüssige Medium auf einer konstanten Vorlauftempe-

- 6 -

ratur oberhalb der Glasumwandlungstemperatur und bis auf 150 % der Glasumwandlungstemperatur halten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung ist die Granuliervorrichtung 7 unmittelbar nach dem Kristallisationsstreckenteil 35 der Kristallisationsstrecke 5 stromabwärts in Richtung des Materialflusses angeordnet. Dazu kann das Kristallisationsstreckenteil integraler Bestandteil der Granuliereinrichtung sein. Um eine derart kompakte Einrichtung aus Kristallisationsstrecke und Granuliereinrichtung anfahren zu können, ist eine derartige Einrichtung so auseinander fahrbar, daß zunächst zur Stabilisierung die aus den Düsen austretenden Kunststoffstränge im freien Fall nach unten fallen können. Nach Eingriff einer automatischen Strangtrennung werden dann die getrennten Einrichtungsteile zusammengefahren, so daß stabilisierte Kunststoffstränge unmittelbar im Bereich des Kristallisationsstreckenteils mindestens teilkristallisieren können und in der angeschlossenen Granuliereinrichtung zu einem Granulat-/ Mediumgemisch verarbeitet werden können.

10

15

20

25

Zur Temperierung der Unterseite der aus den Düsen austretenden Kunststoffstränge ist vorzugsweise ein Zuleitungsrohr nach den Düsen angeordnet. Dieses Zuleitungsrohr führt in seinem Innenraum das temperierte flüssige Medium und auf seinem Außenmantel die Kunststoffstränge. Zur Versorgung des Kristallisationsstreckenteils mit temperiertem Medium weist das Zuleitungsrohr einen Längsschlitz auf, der so positioniert ist, daß er die Unterseite der Kunststoffstränge mit temperiertem flüssigen Medium versorgt, indem er einen Film aus temperiertem flüssigen Medium auf dem Kristallisationsstreckenteil bildet. Die Oberseite der Kunststoffstränge wird vorzugsweise durch Sprühdüsen, die aus einem weiteren Zuleitungsrohr mit temperiertem flüssigen Medium versorgt werden, im Bereich der Kristallisationsstrecke temperiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung kann das Zuleitungsrohr, das die Kunststoffstränge führt, anstelle eines Längsschlitzes an jeder

WO 01/05566

- 7 -

Position zur Führung eines Kunststoffstranges eine Bohrung zur Temperierung der Unterseite des Kunststoffstranges mittels eines temperierten Mediums aufweisen.

Eine bevorzugte alternative Ausführungsform der Vorrichtung sieht vor, daß das Kristallisationsstreckenteil zwischen einer Ruheposition und einer Arbeitsposition schwenkbar ist, wobei die Ruheposition ein Austreten der Kunststoffschmelze aus den Düsen in vertikaler Richtung freigibt und die Arbeitsposition die Kunststoffstränge in teilkristallisierter Form einer Granuliereinrichtung zuführt. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, daß trotz raumsparender Anordnung die Granuliereinrichtung als Einzelkomponente eine feste Position aufweisen kann und lediglich der Kristallisationsstreckenteil beweg- oder schwenkbar konstruiert ist. Der Übergang von dem Kristallisationsstreckenteil zur Granuliereinrichtung kann durch eine kurze Zuführungsrinne, die vorzugsweise aus der Granuliereinheit herausragt, gewährleistet werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung werden nun anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

20

- Fig. 1 eine Prinzipskizze einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,
- Fig. 2 eine Prinzipskizze einer Vorrichtung einschließlich eines Kreislaufes für ein temperiertes flüssiges Medium gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,
 - Fig. 3A und 3B Querschnittsansichten in Längsrichtung und senkrecht dazu eines Zuleitungsrohres zur Kristallisationsstrecke, das innen ein temperiertes und flüssiges Medium leitet und außen Kunststoffstränge führt, und

5

10

15

20

25

30

-8-

Fig. 4A und 4B Querschnittsansichten in Längsrichtung und senkrecht dazu eines Zuleitungsrohres zur Kristallisationsstrecke, das innen ein temperiertes flüssiges Medium leitet und außen Kunststoffstränge führt.

Figur 1 zeigt eine Prinzipskizze einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Zuleitung und Behandlung von schmelzflüssig aus Düsen 1 austretenden Kunststoffsträngen 2 mit einer Kühlstrecke für ein Granulieren der Kunststoffstränge 2 mit einer Kristallisationsstrecke 5 für ein Granulieren der Kunststoffstränge 2 gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die Kunststoffstränge 2 werden unmittelbar nach dem Austritt aus den Düsen 1 in einem temperierten flüssigen Medium 4 auf einer Kristallisationsstrecke 5 teilkristallisiert. Dazu wird das flüssige Medium 4 auf einer Temperatur über der Glasumwandlungstemperatur der Kunststoffstränge 2 gehalten und nicht unter die Glasumwandlungstemperatur abgeschreckt oder gar in einer langen Führungsrinne unter Kühlwasser unter die Glasumwandlungstemperatur abgekühlt und gehalten, wie es im Stand der Technik üblich ist, um die Kunststoffstränge 2 in einem amorphen Zustand einer Granuliereinrichtung zuzuführen. Da ein Teilkristallisieren durch ein temperiertes flüssiges Medium 4 unmittelbar nach dem Austritt aus den Düsen 1 bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht wird, ist die Kristallisationsstrecke äußerst kurz und damit der Abstand zwischen Granuliereinrichtung und Düsenaustritt 15 äußerst gering.

Bei einer bevorzugten Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, wie sie in Figur 1 gezeigt wird, ist deshalb die Kristallisationsstrecke 5 integraler Bestandteil der sich unmittelbar anschließenden Granuliereinrichtung. Die Granuliereinrichtung übernimmt mit einer Antriebswalze 16 und einer Andruckwalze 17, die synchron zur Antriebswalze 16 angetrieben sein kann, die teilkristallisierten Kunststoffstränge 18 und führt sie dem Schneidrotor 19 zu, so daß in der Granuliereinrichtung 7 ein Gemisch aus temperiertem flüssigen Medium und Kunststoffgranulat gebildet wird und der Weiterverarbeitung zugeführt werden kann.

5

10

15

-9-

Zur Temperierung der zu kristallisierenden Kunststoffstränge mittels eines temperierten flüssigen Mediums 4 weist die Vorrichtung, wie sie Figur 1 zeigt, ein Zuleitungsrohr 13 auf, das im Detail mit den Figuren 3A, 3B oder 4A und 4B im folgenden näher erläutert wird.

Dieses Zuleitungsrohr 13 zur Kristallisationsstrecke 5 weist einen Längsschlitz 20 auf, womit ermöglicht wird, daß das temperierende flüssige Medium 4 im Bereich der Kristallisationsstrecke 5 einen temperierenden Flüssigkeitsfilm bildet. Der Längsschlitz 20 kann auch durch eine Bohrungsreihe ersetzt werden, so daß das temperierende flüssige Medium 4 direkt an den Positionen aus dem Zuleitungsrohr 13 austritt, in denen ein Kunststoffstrang 2 jeweils geführt wird. Zur Führung der Kunststoffstränge 2 weist das Zuleitungsrohr an seinem äußeren Umfang in Längsrichtung einen strukturierten Mantel auf, der Umfangsrinnen 22, wie sie in Figur 3A zu sehen sind, oder Umfangsnuten 21, wie sie in Figur 4A gezeigt werden, aufweist. Diese Umfangsnuten 21 oder Umfangsrinnen 22 auf dem Zuleitungsrohr 13 dienen der Führung der Kunststoffstränge in Richtung auf die Kristallisationsstrecke 5.

Während das Zuleitungsrohr 13 mit seinem Längsschlitz 20 oder seinen entsprechenden Bohrungen das temperierende flüssige Medium von der einen Seite
der Kunststoffstränge, die im folgenden Unterseite genannt wird, liefert, wird die
andere Seite der Kunststoffstränge, die im folgenden Oberseite genannt wird, in
dieser Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit temperiertem flüssigen Medium aus Sprühdüsen 24 temperiert. Die Sprühdüsen 24 werden über eine weitere Zuleitung 23 mit temperierendem flüssigen Medium 4 versorgt. Der Sprühwinkel der Sprühdüsen 24 kann
durch Schwenken des Zuleitungsrohres 23 um seine Achse 25 eingestellt werden.
Der Winkel, mit dem die Kunststoffstränge 2 über die Kristallisationsstrecke
gleiten, kann durch Schwenken des Zuleitungsrohres 13 um seine Achse 26 eingestellt werden, da in dieser bevorzugten Vorrichtung ein Kristallisationsstreckenteil

- 10 -

PCT/EP00/06691

35 und das Zuleitungsrohr 13 fest miteinander verbunden sind. In anderen Ausführungsformen kann die Einstellung des Neigungswinkels der Kristallisationsstrecke 5 auch unabhängig von der Stellung des Zuleitungsrohres 13 vorgenommen werden.

5

10

15

20

25

WO 01/05566

Bei der integralen Ausführungsform, wie sie in Figur 1 gezeigt wird, mit Granuliereinrichtung 7 und Kristallisationsstreckenteil 35 in einem kompakten Zusammenbau sind das Zuleitungsrohr 13, die Antriebswalze 16 und die Schneidwalze 19 mit dem Schneidkantenträger 27 an einem Rahmengestell angebracht, wobei das gesamte Rahmengestell 28 in Pfeilrichtung B verfahren werden kann, während ein zweites Rahmengestell 29, an dem die Zuleitung 23 und die Andruckwalze 17 angebracht sind, in Pfeilrichtung C verfahren werden kann. Durch diese Zweiteilung des Gestells wird das Anfahren der Vorrichtung erleichtert, indem die Rahmen 28 und 29 erst zusammengefahren werden, wenn die Bildung von Kunststoffsträngen am Düsenaustritt 15 stabilisiert ist. Andererseits kann in der Anfahrphase das Zuleitungsrohr 13 in Richtung D gegenüber dem Rahmen 28 verfahren werden, um das Zuleitungsrohr 13 auf den Düsenkopf 6 auszurichten.

Figur 2 zeigt eine Prinzipskizze einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens einschließlich eines Kreislaufes für ein temperiertes flüssiges Medium gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Diese Ausführungsform der Figur 2 unterscheidet sich von der Ausführungsform der Figur 1 dadurch, daß die Oberseite der Granulatstränge 2 durch eine flächige Sprüheinrichtung 30 mit einer Vielzahl von Sprühdüsen 24 temperiert wird. Darüber hinaus ist die Granuliereinrichtung 7 bei dieser Ausführungsform nicht verschiebbar, sondern mit einem unteren Kristallisationsstreckenteil 47 fest verbunden. Ein oberer Kristallisationsstreckenteil 46 ist mit dem Zuleitungsrohr 13 um das Gelenk 45 in Richtung F schwenkbar, um das Anfahren der Anlage zu erleichtern.

Nach Erreichen eines stabilen Zustands am Düsenaustritt können durch eine nicht gezeigt automatisierte Strangtrennung die Kunststoffstränge 2 abgetrennt werden

- 11 -

und das obere Kristallisationsstreckenteil 46 kann eingeschwenkt werden und mit Hilfe der Kristallisationsstrecke 5 kann eine Teilkristallisierung der Stränge vor dem Granulieren erreicht werden. Dazu werden die Unterseiten der Kristallisationsstränge 2 mit temperiertem flüssigen Medium 4 aus der Zuleitung 13 über den Längsschlitz 20 oder entsprechende Bohrungen 40 temperiert und die Oberseite der Stränge durch die flächige Sprüheinrichtung 30 mit temperiertem flüssigen Medium 4 versorgt.

Die teilkristallisierten Stränge werden über die Zuführrinne 31 der Granuliereinrichtung 7 zugeführt, wobei ein Granulieren unter einem flüssigen Medium erfolgt. Das Gemisch aus flüssigem Medium 4 und Granulat 12 wird einem Abscheider 12 zugeführt, der vom flüssigen Medium getrenntes Granulat 12 der Weiterverarbeitung in Pfeilrichtung G zuführt und das flüssige Medium einer Temperaturregelvorrichtung 9 zuführt. In dieser Temperaturregelvorrichtung wird mittels Heiz- und/oder Kühleinrichtungen 8 das flüssige Medium temperiert und der flächigen Sprüheinrichtung 30, dem Zuleitungsrohr 13 und der Granuliereinrichtung zugeführt. Das Kühlmittel ist bei dieser Ausführungsform, die PA6-Kunststoffstränge verarbeiten soll, ein Heißwasser, das auf 80 °C temperiert ist.

Figur 3A und Figur 3B zeigen Querschnittsansichten in Längsrichtung (Figur 3A) und senkrecht dazu (Figur 3B) eines Zuleitungsrohres 13 zur Kristallisationsstrecke, das innen ein temperiertes Kühlmedium 4 leitet und außen Kunststoffstränge in Umfangsringen 33 führt. Dazu ist das Zuleitungsrohr 13 mit einer gut wärmeleitenden Mantelschicht 32 beispielsweise aus einer Metallegierung beschichtet, in die Umfangsrinnen 22 eingearbeitet sind. Das Zuleitungsrohr 13 weist in dieser Ausführungsform einen Längsschnitt 20 auf, durch den in Pfeilrichtung L temperiertes flüssiges Medium 4 austreten kann, und eine Kristallisationsstrecke 5 auf einem Kristallisationsstreckenteil 35 mit einem temperierten Flüssigkeitsfilm überziehen kann.

5

10

- 12 -

Figur 4A und 4B zeigen Querschnittsansichten in Längsrichtung und senkrecht dazu eines Zuleitungsrohres 13 zur Kristallisationsstrecke, das innen ein temperiertes flüssiges Medium 4 leitet und außen Kunststoffstränge in Umfangsnuten 21 führt. Die Umfangsnuten 21 unterscheiden sich von den Umfangsrinnen 22 der Figur 3A dadurch, daß sie sägezahnförmig in eine Mantelschicht 32 eingearbeitet sind. Ferner sind an jeder Strangposition Bohrungen 40 zum Austritt von flüssigem Medium 4 in Pfeilrichtung M aus dem Zuleitungsrohr 13 vorgesehen, so daß die Kunststoffstränge 2 auf ihrer Unterseite durch das Medium 4 temperiert werden können.

10

Patentansprüche

5

15

20

1. Verfahren zur Zuleitung und Behandlung von schmelzflüssig aus Düsen (1) austretenden Kunststoffsträngen (2) mit einer Kühlstrecke für ein Granulieren der Kunststoffstränge (2)

10 dadurch gekennzeichnet, daß

die Kunststoffstränge (2) unmittelbar nach dem Austritt aus den Düsen (1) in einem temperierten flüssigen Medium (4) auf einer Kristallisationsstrecke (5) teilkristallisiert werden, wobei das flüssige Medium (4) auf einer Temperatur über der Glasumwandlungstemperatur der Kunststoffstränge (2) bis zum anschließenden Granulieren gehalten wird.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des flüssigen Mediums (4) derart geregelt wird, daß eine konstante Temperatur oberhalb der Glasumwandlungstemperatur im flüssigen Medium (4) aufrecht erhalten wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des flüssigen Mediums (4) derart geregelt wird, daß die Mediumtemperatur unterhalb von 150 % der Glasumwandlungstemperatur in °C und oberhalb von 100 % der Glasumwandlungstemperatur in °C liegt.
 - 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssiges Medium (4) Heißwasser eingesetzt wird.

- 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffstränge (2) eine Glasumwandlungstemperatur unter 100 °C aufweisen.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschmelze (6) Polyamide enthält.
 - 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschmelze (6) Polyolefine enthält.

10

- 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffstränge (2) beim Durchlaufen einer im wesentlichen vertikalen Kristallisationsstrecke (5) temperiert werden.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Führung der Kunststoffstränge (2) in der Kristallisationsstrecke (5) durch freien Fall erfolgt.
- 10. Verfahren nach einem der folgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffstränge (2) zur Weiterbehandlung einer Granuliereinrichtung (7) zugeführt werden.
- Vorrichtung zur Zuleitung und Behandlung von Kunststoffsträngen mit Düsen (1), aus denen die Kunststoffstänge schmelzflüssig austreten, einem Kühlstreckenteil, der unmittelbar nach den Düsen (1) angeordnet ist, und einer Granuliervorrichtung (7), die dem Kühlstreckenteil nachgeordnet ist,

dadurch gekennzeichnet, daß

der Kühlstreckenteil als Kristallisationsstreckenteil (35) ausgebildet ist und zur Temperierung der Kristallisationsstrecke (5) des Kristallisationsstreckenteils (35) Heiz- und/oder Kühleinrichtungen (8) sowie Temperaturregelvorrichtungen (9) vorgesehen sind, mit denen die Temperatur eines

temperierten flüssigen Mediums (4) auf eine Temperatur oberhalb der Glasumwandlungstemperatur der Kunststoffstränge (2) regelbar ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallisationsstreckenteil (35) im wesentlichen senkrecht angeordnet ist.

5

10

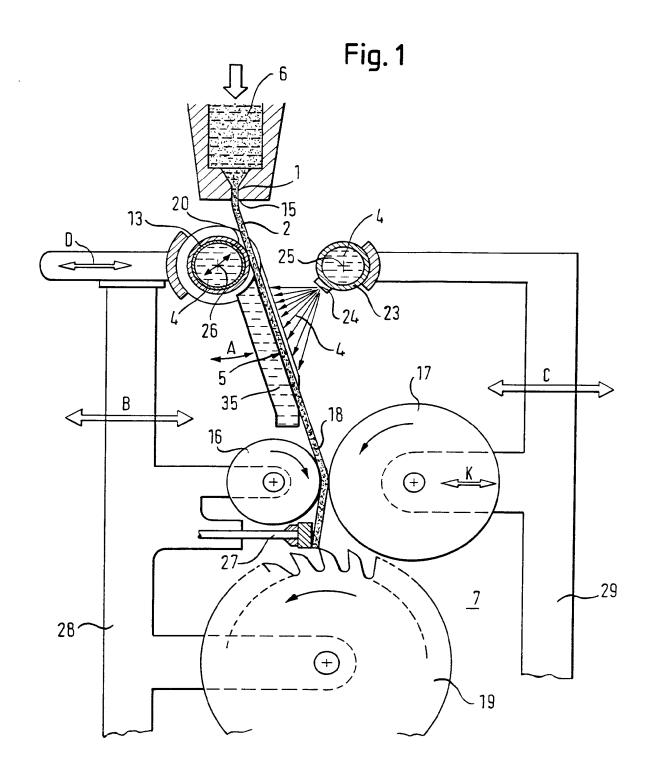
15

20

25

- 13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Heiz- und Kühleinrichtungen (8) Durchlaufthermostate sind, die das temperierte flüssige Medium (4) auf eine konstante Vorlauftemperatur regeln.
- 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Granuliereinrichtung (7) unmittelbar nach dem Kristallisationsstreckenteil (35) der Kristallisationsstrecke (5) stromabwärts in Richtung des Materialflusses angeordnet ist.
 - 15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zuleitungsrohr (13) zur Temperierung der Unterseite der Kunststoffstränge (2) in seinem Innenraum das temperierte flüssige Medium (4) leitet und auf seinem Außenmantel die Kunststoffstränge (2) führt.
 - 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Zuleitungsrohr (13) einen Längsschlitz (20) zur Versorgung des Kristallisationsstreckenteils mit temperiertem Medium aufweist.
 - 17. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Zuleitungsrohr (13) an jeder Position zur Führung eines Kunststoffstranges (2) eine Bohrung zur Temperierung der Unterseite des Kunststoffstranges mittels eines temperierten Mediums (4) aufweist.
 - 18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kristallisationsstreckenteil (35) zwischen einer Ruheposition und einer Arbeitsposition schwenkbar ist, wobei die Ruheposition

ein Austreten der Kunststoffschmelze (6) aus den Düsen (1) in vertikaler Richtung freigibt und die Arbeitsposition die Kunststoffstränge in teilkristallisierter Form der Granuliereinrichtung zuführt.



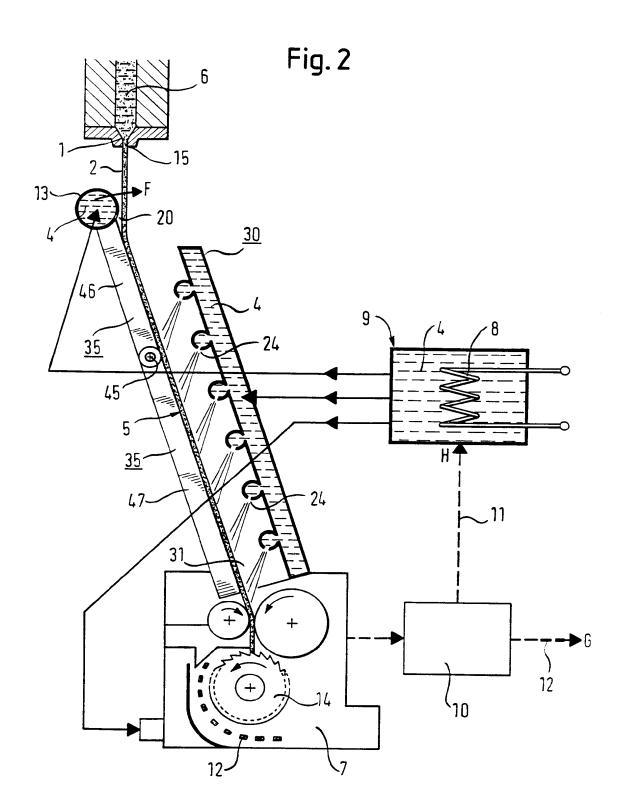


Fig. 3a

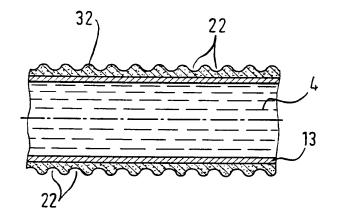


Fig. 4a

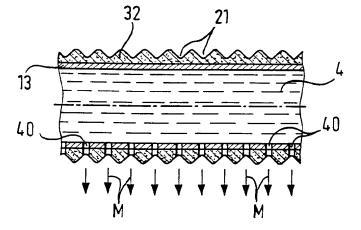


Fig. 3b

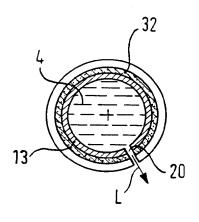
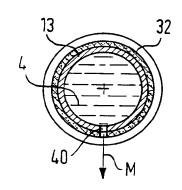


Fig. 4b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation oplication No PCT/EP 00/06691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B29B9/06 B29B9/12 B29B13/04 B29C47/88 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29B B29C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° Relevant to claim No. Α US 4 699 745 A (BIER PETER ET AL) 1–18 13 October 1987 (1987-10-13) column 1, line 6-19; example 1 column 2, line 12-15; claim 6 Α US 5 595 696 A (FARWERCK KARL-PETER ET 1 - 18AL) 21 January 1997 (1997-01-21) column 1, line 8-22 Α US 5 310 515 A (JUERGEN KEILERT ET AL) 1 - 1810 May 1994 (1994-05-10) column 2, line 6-33; figure 1 Α DE 197 39 747 A (RIETER AUTOMATIK GMBH) 1-18 11 March 1999 (1999-03-11) figure 3 X Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. ° Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 11 September 2000 21/09/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Kofoed, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation oplication No PCT/EP 00/06691

| C (Ca-11- | Allery DOCUMENTO CONCRETE CONTRACTOR OF THE CONT | PCI/EP 00 | 7/ 00091 |
|------------|--|-----------|-----------------------|
| Category ° | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | | |
| | or the relevant passages | | Relevant to claim No. |
| A | US 5 573 790 A (WEHTJE ERIK W ET AL) 12 November 1996 (1996-11-12) column 1, line 57 -column 2, line 26; figure 1 | | 1-18 |
| A | US 5 441 394 A (KEILERT JURGEN ET AL) 15 August 1995 (1995-08-15) claim 1; figure 1 | | 1–18 |
| A | US 5 206 339 A (SARUWATARI MASUMI ET AL) 27 April 1993 (1993-04-27) column 4, line 34 -column 5, line 42 | | 1-18 |
| | | | |
| | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

infor. ...on on patent family members

Internation replication No PCT/EP 00/06691

| | | | | | 1 CI/LI | 00/00091 |
|----|--------------------------------------|---|------------------|--|---|--|
| | atent document d in search report | | Publication date | Patent fami member(s) | | Publication date |
| US | 4699745 | Α | 13-10-1987 | CA 1247 DE 3579 EP 0164 ES 543 | 647 A 314 A 501 D 641 A 993 D 721 A 710 A | 12-12-1985 27-12-1988 11-10-1990 18-12-1985 16-01-1986 16-09-1986 09-01-1986 |
| US | 5595696 | A | 21-01-1997 | | 579 A 520 A | 07-12-1995 06-12-1995 |
| US | 5310515 | Α | 10-05-1994 | CA 2079 CN 1074 DE 59207 EP 0539 ES 2094 JP 2579 JP 5212 | 744 A | 15-04-1993 09-04-1993 21-07-1993 16-01-1997 05-05-1993 01-02-1997 12-02-1997 24-08-1993 01-12-1997 |
| DE | 19739747 | Α | 11-03-1999 | NONE | | |
| US | 5573790 | Α | 12-11-1996 | US 5267 | 845 A | 07-12-1993 |
| US | 5441394 | Α | 15-08-1995 | CA 2102 DE 59302 WO 9317 EP 0584 ES 2088 JP 7084 | 944 A 216 A 802 D 850 A 325 A 275 T 011 B | 16-09-1993 13-09-1993 11-07-1996 16-09-1993 02-03-1994 01-08-1996 13-09-1995 17-03-1994 |
| US | 5206339 | A | 27-04-1993 | CA 2013 DE 690149 DE 690149 EP 03910 JP 20623 JP 30423 JP 70983 KR 9403 | 957 T 533 A 305 C 224 A 348 B 165 B | 05-10-1990 26-01-1995 24-05-1995 10-10-1990 24-06-1996 22-02-1991 25-10-1995 15-04-1994 03-12-1991 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 00/06691

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B29B9/06 B29B9/12 B29B13/04 B29C47/88 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B29B B29C Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EP0-Internal C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Α US 4 699 745 A (BIER PETER ET AL) 1 - 1813. Oktober 1987 (1987-10-13) Spalte 1, Zeile 6-19; Beispiel 1 Spalte 2, Zeile 12-15; Anspruch 6 A US 5 595 696 A (FARWERCK KARL-PETER ET 1-18 AL) 21. Januar 1997 (1997-01-21) Spalte 1, Zeile 8-22 Α US 5 310 515 A (JUERGEN KEILERT ET AL) 1 - 1810. Mai 1994 (1994-05-10) Spalte 2, Zeile 6-33; Abbildung 1 DE 197 39 747 A (RIETER AUTOMATIK GMBH) Α 1 - 1811. März 1999 (1999-03-11) Abbildung 3 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen X Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgerunn
 Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 11. September 2000 21/09/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Kofoed, J Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 00/06691

| | | EP 00/06691 |
|------------|---|----------------------|
| | zung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | |
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teil | e Betr. Anspruch Nr. |
| Α | US 5 573 790 A (WEHTJE ERIK W ET AL) 12. November 1996 (1996-11-12) Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 2, Zeile 26; Abbildung 1 | 1-18 |
| Α | US 5 441 394 A (KEILERT JURGEN ET AL) 15. August 1995 (1995-08-15) Anspruch 1; Abbildung 1 | 1–18 |
| A | US 5 206 339 A (SARUWATARI MASUMI ET AL) 27. April 1993 (1993-04-27) Spalte 4, Zeile 34 -Spalte 5, Zeile 42 | 1-18 |
| | | |
| | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, a. ur selben Patentfamilie gehören

Internations Aktenzeichen
PCT/EP 00/06691

| lm Recherci ngeführtes Pa | | ent | Datum der Veröffentlichung | | litglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|------------------------------|------|-----|-------------------------------|----------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| US 4699 | | Α | 13-10-1987 | <u>l</u> DE | 3421647 | Λ | 12-12-1985 |
| 00 4053 | 773 | А | 15-10-1907 | CA | 1247314 | | |
| | | | | | | | 27-12-1988 |
| | | | | DE | 3579501 | _ | 11-10-1990 |
| | | | | EP | 0164641 | Α | 18-12-1985 |
| | | | | ES | 543993 | | 16-01-1986 |
| | | | | ES | 8605721 | | 16-09-1986 |
| | | | | JP | 61003710 | Α | 09-01-1986 |
| US 5595 | 696 | Α | 21-01-1997 | DE | 4419579 | A | 07-12-1995 |
| | | | | EP | 0685520 | | 06-12-1995 |
| US 5310 | 515 | Α | 10-05-1994 | DE | 4133329 | | 15-04-1993 |
| | | •• | 10 05 1554 | CA | 2079070 | | 09-04-1993 |
| | | | | CN | | | |
| | | | | | 1074403 | | 21-07-1993 |
| | | | | DE | 59207619 | | 16-01-1997 |
| | | | | EP | 0539744 | | 05-05-1993 |
| | | | | ES | | Ţ | 01-02-1997 |
| | | | | JP | 2579874 | | 12-02-1997 |
| | | | | JP | 5212721 | | 24-08-1993 |
| | | | | KR | 125284 | В | 01-12-1997 |
| DE 1973 | 9747 | A | 11-03-1999 | KEII | KEINE | | |
| US 5573 | 790 | A | 12-11-1996 | US | 5267845 | A | 07-12-1993 |
| US 5441 | 394 | Α | 15-08-1995 | DE | 4207944 | Α | 16-09-1993 |
| | | | | CA | 2102216 | | 13-09-1993 |
| | | | | DE | 59302802 | | 11-07-1996 |
| | | | | WO | 9317850 | | 16-09-1993 |
| | | | | EP | 0584325 | | 02-03-1994 |
| | | | | ES | | Î | 01-08-1994 |
| | | | | JP | 7084011 | | |
| | | | | JP | 6502359 | | 13-09-1995 |
| | | | | | 0502359 | | 17 - 03-1994 |
| US 5206 | 339 | Α | 27-04-1993 | CA | 2013784 | Α | 05-10-1990 |
| | | | | DE | 69014957 | | 26-01-1995 |
| | | | | DE | 69014957 | Ť | 24-05-1995 |
| | | | | EP | 0391633 | | 10-10-1990 |
| | | | | ĴΡ | 2062305 | | 24-06-1996 |
| | | | | JP | 3042224 | | |
| | | | | JP | | | 22-02-1991 |
| | | | | | 7098348 | | 25-10-1995 |
| | | | | KR | 9403165 | | 15-04-1994 |
| | | | | US | 5069848 | A | 03-12-1991 |